

## مدل سازی پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در یک راکتور لوله‌ای با استفاده از مدل توانی برای تعیین توزیع سرعت

محمد تقی رستمی<sup>۱\*</sup> و کیوان شایسته<sup>۲</sup>

اطلاعات مقاله	چکیده
<p><b>واژگان کلیدی:</b> توزیع سرعت، جریان آرام، راکتور لوله‌ای، متیل متاکریلات، مدل سازی، مدل توانی،</p>	<p>در این تحقیق به بررسی تأثیر پارامتر <math>n</math> مدل توانی بر روی توزیع سرعت در جریان آرام و همچنین تأثیر آن بر روی درصد تبدیل یک راکتور لوله‌ای که در آن پلیمریزاسیون متیل متاکریلات انجام می‌شود، پرداخته شده است. علاوه بر این به کمک یک رئومتر، به بررسی رئولوژیکی محلول‌های خروجی از راکتور و ورودی به راکتور پرداخته شده و با انجام برازش منحنی، مقدار پارامتر <math>n</math> محلول داخل راکتور برابر <math>0/8403</math> تخمین زده شده است. نتایج به دست آمده در این تحقیق نشان می‌دهند که با افزایش پارامتر <math>n</math>، الگوی حرکت به الگوی مخلوط‌شونده نزدیک می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با کاهش پارامتر <math>n</math>، درصد تبدیل افزایش یافته و در <math>n=0</math> بیشترین درصد تبدیل برای راکتور، موجود است. به عبارت دیگر، درصد تبدیل به دست آمده برای حالت <math>n=0</math> بسیار به درصد تبدیل در حالت قالبی نزدیک است و می‌توان نتیجه گرفت که در این حالت توزیع سرعت به صورت قالبی است. در انتهای کار با توجه به مقدار پارامتر <math>n</math> تخمینی، به مدل سازی راکتور پرداخته شده و میزان درجه تبدیل در این مدل سازی برابر <math>69/66\%</math> به دست آمده است و با توجه به نزدیکی این مقدار به مقدار تجربی موجود در مقاله آقای فان و همکاران (۶۵٪)، نتیجه می‌شود که مدل سازی انجام گرفته، مناسب و قابل قبول است.</p>

### ۱- مقدمه

در صنایع شیمیایی برای فرایندهای با مقیاس بزرگ معمولاً از راکتورهای لوله‌ای<sup>۱</sup> استفاده می‌شود؛ زیرا نگهداری سیستم این نوع راکتورها آسان است (چون دارای قسمت‌های متحرک نیستند) و معمولاً این راکتورها در واکنش‌های درجه  $n$  بالاترین درصد

تبدیل<sup>۲</sup> مواد اولیه در واحد حجم راکتور را در مقایسه با سایر راکتورهای سیستم جاری دارا هستند [۱].

از جمله مهم‌ترین واکنش‌هایی که در این راکتورها انجام می‌شود، واکنش‌های پلیمریزاسیون<sup>۳</sup> هستند که در این واکنش‌ها مونومر<sup>۴</sup> با غلظت مشخص وارد راکتور شده

\* پست الکترونیک نویسنده مسئول: mohamadrostami1987@yahoo.com

۱. دانشجوی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی

۲. استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی

<sup>1</sup> Tubular reactors

<sup>2</sup> Conversion

<sup>3</sup> Polymerization

<sup>4</sup> Monomer

و پس از زمان اقامت<sup>۱</sup> مشخص، به‌صورت محلولی از پلیمر و باقیمانده مونومر از راکتور خارج می‌شوند [۲]. یکی از مهم‌ترین این واکنش‌ها، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات<sup>۲</sup> است که منجر به محصول پلی متیل متاکریلات می‌شود که این پلیمر از جمله پرکاربردترین پلیمرها در صنعت است.

یک نوع از راکتور لوله‌ای که به‌صورت ایده‌آل فرض می‌شود راکتور قالبی<sup>۳</sup> است. راکتور قالبی، نوعی راکتور به‌صورت لوله‌ای بلند است که جریان مواد واکنش‌دهنده در آن به‌صورت پیوسته هستند. در داخل این لوله‌ها جریان به‌صورت قالبی است و تغییر غلظت مواد به‌صورت دیفرانسیلی تصور می‌شود. در جریان قالبی سرعت کلیه ذرات یکسان است. هیچ ذره‌ای از ذره دیگر سبقت نمی‌گیرد و عقب هم نمی‌ماند. هیچ‌گونه تداخلی هم در جریان‌ها وجود ندارد. ولی این حالت، یک حالت ایده‌آل است و در بیشتر موارد صنعتی، الگوی جریان متفاوت است [۳]. دلیل این امر این است که همواره در جهت حرکت سیال یک جریان برگشتی (معکوس) وجود دارد که این حرکت معکوس را پس‌آمیزی<sup>۴</sup> یا اختلاط متقابل می‌گویند. که این پس‌آمیزی باعث به وجود آمدن یک پراکندگی<sup>۵</sup> می‌شود که در صورت وجود شرایطی می‌توان از آن صرف‌نظر کرد.

نوع حرکت سیال و توزیع سرعت<sup>۶</sup> در داخل راکتور لوله‌ای به‌طور قابل‌توجهی بر روی محصولات خروجی از راکتور تأثیر می‌گذارد [۴]. برای بررسی توزیع سرعت و رفتار سیالات غیرنیوتنی، می‌توان از مدل‌های رئولوژیکی متفاوتی استفاده کرد که یکی از مهم‌ترین و پراستفاده‌ترین این مدل‌ها، مدل توانی<sup>۷</sup> است. از جمله مهم‌ترین و تأثیرگذارترین پارامترهایی که در رابطه توزیع سرعت به‌دست‌آمده از مدل توانی، دیده می‌شود، پارامتر  $n$  یا

ضریب شاخص جریان است که تغییر این پارامتر در جریان آرام<sup>۸</sup> منجر به تغییر در توزیع سرعت و در نتیجه به دست آمدن محصول با درصد تبدیل مختلف است.

در این تحقیق ابتدا به بررسی الگوی قالبی و مخلوط-شونده<sup>۹</sup> پرداخته و درصد تبدیل‌های آن‌ها به دست آورده شده و سپس الگوی حرکت سیال به‌صورت جریان آرام فرض شده و با در نظر گرفتن مقادیر مختلف برای پارامتر  $n$ ، تأثیر این پارامتر بر روی توزیع سرعت و همچنین درصد تبدیل راکتور مورد بررسی و بحث قرار گرفته است. در ادامه با بررسی رئولوژیکی محلول‌های خروجی از ورودی به راکتور موردنظر از مقاله آفای فان و همکاران<sup>۱۰</sup> [۵]، پارامتر  $n$  مدل توانی، برای این محلول‌ها به‌دست‌آورده شده و با استفاده از این مقادیر، یک مقدار  $n$  تخمینی برای محلول داخل راکتور در نظر گرفته شده است. در انتها، با استفاده از این مقدار تخمینی به مدل‌سازی و به‌دست‌آوردن درصد تبدیل (یا غلظت خروجی مونومر) پرداخته شده و با مقایسه درصد تبدیل به‌دست‌آمده از مدل‌سازی در مقابل درصد تبدیل موجود در مقاله موردنظر (که به‌صورت آزمایشگاهی به‌دست‌آمده است)، دقت مدل‌سازی انجام‌گرفته بررسی شده است.

## ۲- تجربی

### ۲-۱- فرضیات و شرایط عملیاتی راکتور

یک راکتور لوله‌ای که در آن پلیمریزاسیون متیل متاکریلات انجام می‌شود، در نظر گرفته شده است. فرضیات و شرایط عملیاتی راکتور موردنظر در جدول ۱ لیست شده است [۵].

<sup>۱</sup> Resident time

<sup>۲</sup> Methyl Methacrylate (MMA)

<sup>۳</sup> Plug

<sup>۴</sup> Back mixing

<sup>۵</sup> Dispersion

<sup>۶</sup> Velocity profile

<sup>۷</sup> Power law model

<sup>۸</sup> Laminar flow

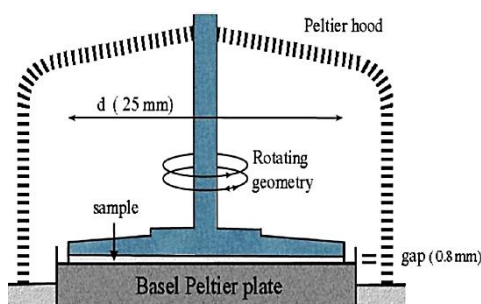
<sup>۹</sup> Mixed

<sup>۱۰</sup> Fan et al

۷۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور بر دقیقه را تولید می‌کند به مدت ۵ ساعت قرار داده می‌شود. علاوه بر این، برای تهیه محلول ورودی به راکتور ۷۹ میلی‌لیتر حلال زایلن و ۳۲ میلی‌لیتر مونومر متیل-متاکریلات در بشر دیگری ریخته می‌شود. به این ترتیب محلول‌های آماده‌ای که در دو بشر موجود هستند، همان محلول‌های ورودی به و خروجی از راکتور هستند. قابل ذکر است که همه مواد استفاده شده در این کار، صنعتی هستند.

### ۲-۳- رئومتر مورد استفاده

برای بررسی رئولوژیکی و بدست آوردن منحنی جریان<sup>۸</sup> محلول‌های موردنظر، از رئومتر Physica MCR 301 استفاده می‌شود. این رئومتر شامل دو صفحه موازی با قطر ۲۵ میلی‌متر است، بطوریکه صفحه پایینی (صفحه ثابت) به منظور قرار گرفتن نمونه مورد نظر و صفحه بالایی (صفحه متحرک) برای اعمال تنش برشی<sup>۹</sup> طراحی شده‌اند. دمای داخل محفظه رئومتر به وسیله یک کمپرسور در ۷۰ درجه سانتی‌گراد (با ۰/۰۱ درجه سانتی‌گراد خطا) ثابت شده است. برای به دست آوردن منحنی جریان، یک لایه نازک از محول آماده شده بر روی صفحه ثابت قرار داده می‌شود و سپس صفحه متحرک به صفحه ثابت نزدیک شده و در فاصله ۰/۸ میلی‌متری آن قرار می‌گیرد. شکل ۱ تصویری از این رئومتر را نشان می‌دهد.



شکل ۱- صفحات رئومتر Physica MCR 301

جدول ۱- فرضیات و شرایط عملیاتی راکتور

طول راکتور (L)	5.4 m
شعاع داخلی راکتور (R)	0.016 m
غلظت ورودی مونومر به راکتور ( $C_{m0}$ )	6.5 Kmole/lit
زمان اقامت مواد در راکتور ( $\bar{t}$ )	10800 sec یا 3 h
دمای انجام واکنش (T)	70°C
فشار (P)	1 atm
نرخ جریان ورودی (Q)	$0.842 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$

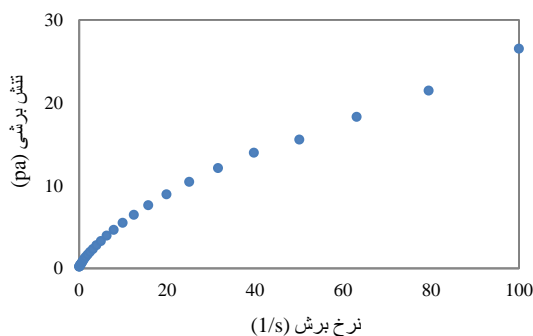
همچنین فرض شده است که جریان محلول از داخل راکتور به صورت آرام، پایا<sup>۱</sup> و متقارن محوری<sup>۲</sup> است.

### ۲-۲- محلول‌های خروجی از و ورودی به راکتور

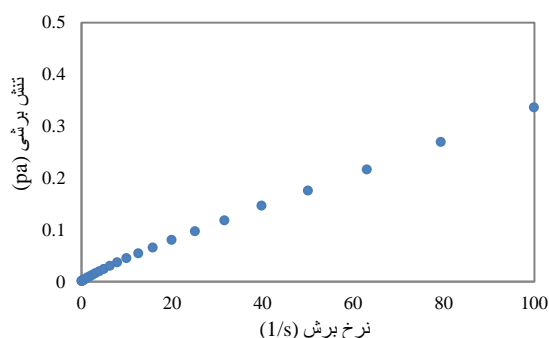
برای بررسی محلول خروجی از راکتور، از مقاله آقای فان و همکاران که به طور آزمایشگاهی به فرآیند پرداخته است، استفاده می‌شود. به کمک نمودارهای موجود در آن مقاله، مقدار درصد تبدیل محصول خروجی از راکتور به-طور تقریبی برابر ۶۵٪ است. می‌توان به وسیله یک روش آزمایش مناسب، محلول<sup>۳</sup> خروجی از راکتور را آماده کرد. با توجه به مقاله موردنظر، خوراک<sup>۴</sup> ورودی به راکتور شامل ۷۹ میلی‌لیتر حلال زایلن<sup>۵</sup> (حلال در راکتور ثابت است) و ۳۲ میلی‌لیتر مونومر متیل متاکریلات است. با توجه به درصد تبدیل ۶۵٪ نتیجه می‌شود که محلول خروجی، شامل ۱۱/۲ میلی‌لیتر مونومر و ۲۰/۸ میلی‌لیتر پلیمر است. همچنین با توجه به اینکه چگالی<sup>۶</sup> پلی متیل متاکریلات موجود برابر ۱/۱۸ گرم بر سی‌سی است، نتیجه می‌شود که مقدار پلیمر مورد نیاز برابر ۲۴/۵۴ گرم است. به منظور آماده‌سازی محلول خروجی از راکتور، مقدار ۷۹ میلی‌لیتر زایلن و ۱۱/۲ میلی‌لیتر مونومر در یک بشر ریخته می‌شود. پس از آن به کمک یک ترازوی آزمایشگاهی مقدار پلیمر موردنظر به محلول اضافه می‌شود. در انتها در داخل بشر یک مگنت قرار داده، سر بشر را با پارافین بسته و آن را بر روی همزن مغناطیسی<sup>۷</sup> که صفحه آن دمای

<sup>۱</sup> Steady state  
<sup>۲</sup> axisymmetric  
<sup>۳</sup> Solution  
<sup>۴</sup> Feed  
<sup>۵</sup> Xylene  
<sup>۶</sup> Density  
<sup>۷</sup> Magnetic stirrer

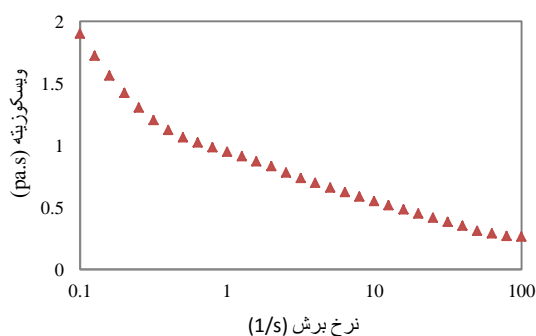
<sup>۸</sup> Flow curve  
<sup>۹</sup> Shear stress



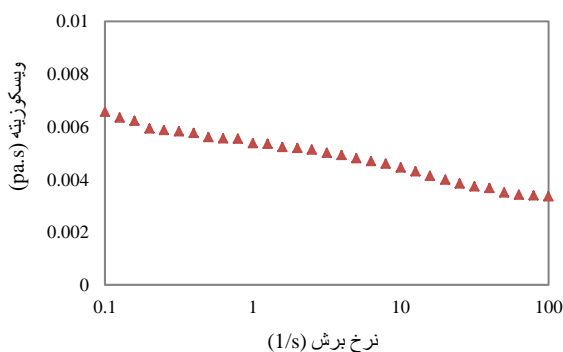
شکل ۲- منحنی جریان محلول خروجی از راکتور



شکل ۳- منحنی جریان محلول ورودی به راکتور



شکل ۴- رفتار ویسکوزیته محلول خروجی از راکتور



شکل ۵- رفتار ویسکوزیته محلول ورودی به راکتور

در این تحقیق منحنی جریان برای یک بازه گسترده نرخ برش<sup>۱</sup> از ۰/۱ تا ۱۰۰ s<sup>-1</sup> در نظر گرفته شده است. قابل ذکر است که اندازه‌گیری‌های منحنی جریان ۳ بار انجام شده و تغییر فاز در رئومتر اتفاق نیفتاده است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- بررسی رئولوژیکی محلول‌های ورودی و خروجی از راکتور

یکی از پرستفاده‌ترین مدل‌های رئولوژیکی، مدل توانی است که به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\tau = -K \dot{\gamma}^n = -K \left| \frac{du_z}{dr} \right|^{n-1} \left( \frac{du_z}{dr} \right) \quad (1)$$

در رابطه فوق،  $n$  ضریب شاخص جریان و  $K$  ضریب پایداری و مقاومت است، به طوری که  $K$  به دما بستگی دارد و به نوعی بیانگر ویسکوزیته است. همچنین  $\tau$  و  $\dot{\gamma}$  به ترتیب بیانگر تنش برشی و نرخ برش هستند.

با انتگرال‌گیری و ساده‌سازی رابطه ۱ می‌توان توزیع سرعت را برای جریان آرام به شکل زیر به دست آورد [۴]:

$$u_z = \bar{u} \left( \frac{3n+1}{n+1} \right) \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \quad (2)$$

قابل ذکر است که می‌توان سرعت متوسط را به صورت  $\bar{u} = \frac{L}{t} = \frac{5.4}{10800} = 5 \times 10^{-4} \text{ m/s}$  در نظر گرفت.

بنابراین مشاهده می‌شود که با داشتن پارامترهای  $n$  و  $K$  می‌توان توزیع سرعت را بدست آورد.

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب نشان‌دهنده منحنی‌های جریان به دست آمده از رئومتر برای محلول خروجی از ورودی به راکتور هستند. همچنین شکل‌های ۴ و ۵ رفتار ویسکوزیته این دو محلول را نمایش می‌دهند.

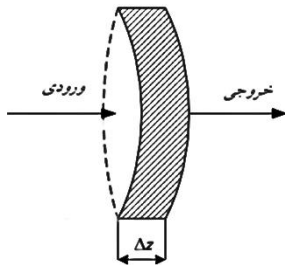
<sup>۱</sup> Shear rate

با توجه به اینکه دمای انجام واکنش ۷۰ درجه سانتی-گراد است، می‌توان با جایگذاری این مقدار در پارامترهای جدول ۲، این پارامترها را به صورت مقادیر عددی به دست آورد که با جایگذاری این اعداد در رابطه ۳، نرخ سرعت واکنش به صورت زیر ساده می‌شود:

$$r_m = -(1.224 \times 10^{-4})c_m \quad (۴)$$

### ۳-۳- الگوی جریان به صورت قالبی

یک المان استوانه توپر در راکتور لوله‌ای مانند شکل ۶ در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۶- المان در نظر گرفته شده در راکتور لوله‌ای برای جریان قالبی

برای المان در نظر گرفته شده موازنه جرم را نوشته و از آنجایی که در الگوی قالبی می‌توان از نفوذ در جهت محور نسبت به جابه‌جایی صرف نظر کرد [۱۱] و همچنین می‌توان توزیع سرعت را به صورت ثابت و مستقل از شعاع و طول لوله در نظر گرفت [۱۲]، پس از ساده‌سازی رابطه زیر به دست می‌آید:

$$u_z \frac{dc_m}{dz} = r_m \quad (۵)$$

بطوریکه در رابطه فوق  $r_m$  نرخ سرعت واکنش مونومر،  $C_m$  غلظت مونومر و  $u_z$  سرعت محوری هستند. با جایگذاری رابطه نرخ سرعت واکنش در رابطه فوق و با انتگرال‌گیری و ساده‌سازی، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$c_m = c_{m_0} \exp \left\{ -\frac{1.224 \times 10^{-4}}{u_z} L \right\} \quad (۶)$$

می‌توان نسبت فاصله به سرعت را برابر زمان اقامت قرار داد [۱۳]. علاوه بر این، از آنجایی که

محلول پلی متیل متاکریلات در داخل راکتور به صورت

در اینجا به منظور بدست آوردن پارامتر  $n$  مدل توانی، این مدل با داده‌ها و منحنی‌های جریان به دست آمده از رنومتر، برازش می‌شود. برای این کار از نرم‌افزار Matlab استفاده شده است. پارامترهای محاسبه شده این مدل برای محلول خروجی عبارت‌اند از:  $K=1.118$  و  $n=0.6816$  و برای محلول ورودی عبارت‌اند از:  $K=0.003481$  و  $n=0.999$

قابل ذکر است که پارامتر  $R^2$  به دست آمده برای این داده‌ها و منحنی‌های جریان برای محلول خروجی برابر  $0.9988$  و برای محلول ورودی برابر  $0.9985$  است و این یعنی برازش منحنی<sup>۱</sup> انجام گرفته قابل قبول است.

مشاهده می‌شود که پارامتر  $n$  مدل توانی در طول راکتور از  $0.999$  تا  $0.6816$  کاهش می‌یابد. از آنجایی که این تغییرات زیاد نیست، بنابراین می‌توان یک مقدار متوسط برای پارامتر  $n$  در طول راکتور تخمین زد و آن را ثابت در نظر گرفت. بطوریکه مقدار تخمینی این پارامتر برابر است با  $0.8403$ .

### ۳-۲- سینتیک و نرخ سرعت واکنش

نرخ سرعت<sup>۲</sup> واکنش به وسیله رابطه زیر بیان می‌شود:

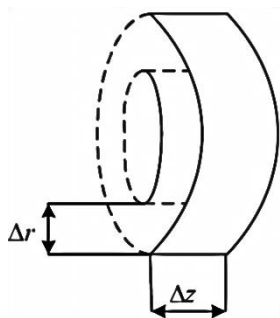
$$r_m = -(k_p + k_{jm})\lambda_0 c_m \quad (۳)$$

بطوریکه  $C_m$  بیانگر غلظت مونومر است و ثابت‌های رابطه فوق در جدول ۲ لیست شده‌اند.

جدول ۲- ثابت‌های سینتیک واکنش

پارامتر	مرجع
$k_{jm} = 4.661 \times 10^9 \exp(-7.447 \times 10^4 / RT)$	[۶]
$k_p = k_{p0} / (1 + k_{p0} / Dk_{\theta p})$	[۷]
$k_{p0} = 7 \times 10^6 \exp(-2.633 \times 10^4 / RT)$	[۸]
$k_{\theta p} = 3.023 \times 10^{13} \exp(-1.17 \times 10^5 / RT)$	[۹]
$\lambda_0 = 10^{-7}$	[۱]
$D = 10^{-9}$	[۵]
$R = 8.314$	[۱۰]

<sup>۱</sup> Curve fitting  
<sup>۲</sup> Rate



شکل ۷-المان در نظر گرفته شده در راکتور لوله‌ای برای جریان آرام

برای المان در نظر گرفته شده موازنه جرم را نوشته و با ساده‌سازی به دست می‌آید [۱۷]:

$$D \left( \frac{1}{r} \frac{\partial c_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} \right) - u_z(r) \frac{\partial c_m}{\partial z} = -r_m \quad (9)$$

با ضرب کردن ترم  $\frac{\bar{t}}{R^2}$  در رابطه ۹، رابطه زیر به دست می‌آید:

$$\frac{D\bar{t}}{R^2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial c_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} \right) - \frac{\bar{t}}{R^2} u_z(r) \frac{\partial c_m}{\partial z} = -r_m \frac{\bar{t}}{R^2} \quad (10)$$

در مورد جمله  $\frac{D\bar{t}}{R^2}$  آزمایش‌هایی انجام شده و این نتایج به دست آمده است [۱۸]:

۱- اگر  $\frac{D\bar{t}}{R^2} < 3 \times 10^{-3}$  باشد آنگاه می‌توان از ترم نفوذ در جهت شعاع صرف نظر کرد.

۲- اگر  $\frac{D\bar{t}}{R^2} > 3 \times 10^{-3}$  باشد آنگاه نمی‌توان از ترم نفوذ در جهت شعاع صرف نظر کرد.

۳-۵-۱- نفوذ شعاعی قابل صرف نظر کردن

در این حالت برای هر خط جریان<sup>۱</sup> (یعنی یک  $r$  مشخص) می‌توان الگوی حرکت را به صورت قالبی در نظر گرفت [۱۳]. بنابراین برای هر  $r$  مشخص می‌توان از رابطه

$$u_z(r) \frac{dc_m}{dz} = r_m \quad \text{استفاده کرد:} \quad (5)$$

مایع است [۱۴]، می‌توان حجم محلول را به صورت ثابت ( $\varepsilon = 0$ ) در نظر گرفت. بنابراین زمان اقامت محلول برای راکتورهای مختلف برابر است [۱۵] یعنی  $\bar{t} = \tau_p = \tau_m$ . پس رابطه ۶ به صورت زیر تغییر می‌کند:

$$c_m = c_{m0} \exp \left[ -(1.224 \times 10^{-4}) \tau_p \right] \quad (7)$$

در نهایت با جایگذاری مقادیر زمان اقامت و غلظت ورودی مونومر، غلظت خروجی مونومر از راکتور به صورت زیر به دست می‌آید:

$$c_m = 6.5 \exp \left[ -(1.224 \times 10^{-4}) 10800 \right] = 1.733 \text{ kmole / lit}$$

بنابراین درصد تبدیل برای الگوی قالبی به صورت زیر است [۱۶]:

$$X_p = \frac{c_{m0} - c_m}{c_{m0}} \times 100 = \frac{6.5 - 1.733}{6.5} \times 100 = 73.33$$

### ۳-۴- الگوی جریان به صورت مخلوط‌شونده

رابطه بین غلظت، نرخ سرعت واکنش و زمان اقامت برای راکتور مخلوط‌شونده به صورت زیر است [۱۶]:

$$\tau_m = \frac{c_{m0} - c_m}{-r_m} \quad (8)$$

با جایگذاری نرخ سرعت، غلظت ورودی مونومر و زمان اقامت، غلظت خروجی مونومر از راکتور به دست می‌آید:

$$10800 = \frac{6.5 - c_m}{(1.224 \times 10^{-4}) c_m} \rightarrow c_m = 2.7994 \text{ kmole / lit}$$

بنابراین درصد تبدیل برای الگوی مخلوط‌شونده به صورت  $X_m = 56.93$  به دست می‌آید.

### ۳-۵- الگوی جریان به صورت آرام

به منظور بدست آوردن رابطه موازنه جرم در حالت جریان آرام، یک المان استوانه توخالی در راکتور لوله‌ای مانند شکل ۷ در نظر گرفته می‌شود.

<sup>1</sup> Stream line

بنابراین درصد تبدیل برای این حالت به صورت  $X = 73.4$  به دست می‌آید.

برای حالت‌های دیگر هم مانند حالت اول می‌توان درصد تبدیل را به دست آورد. حالت‌های مختلف بررسی شده، در جدول ۳ لیست شده‌اند.

جدول ۳- درصد تبدیل‌های بدست آمده برای مقادیر مختلف n

n	پروفیل سرعت	درصد تبدیل
$\infty$	$3\bar{u} [1 - (r/R)]$	۶۲/۲۰
3	$2.5\bar{u} [1 - (r/R)^{1.33}]$	۶۳/۲۵
1	$2\bar{u} [1 - (r/R)^2]$	۶۴/۸۸
0.5	$1.66\bar{u} [1 - (r/R)^3]$	۶۶/۵۶
0.25	$1.4\bar{u} [1 - (r/R)^5]$	۶۸/۶۱
0	$\bar{u} [1 - (r/R)^\infty]$	۷۳/۴۰
Plug	ثابت	۷۳/۳۳
Mixed		۵۶/۹۳

بطوریکه با بررسی مقادیر جدول ۳ می‌توان در مورد تأثیر پارامتر n مدل توانی بر روی درصد تبدیل و همچنین الگوی حرکت، نتایج زیر را استنباط کرد:

در جریان آرام هر چه پارامتر n بزرگ‌تر می‌شود، درصد تبدیل کم شده و در  $n = \infty$  کمترین درصد تبدیل، نسبت به سایر مقادیر n موجود است و این یعنی با افزایش پارامتر n الگوی حرکت به الگوی مخلوط‌شونده نزدیک می‌شود. همچنین مشاهده می‌شود که با کاهش پارامتر n، درصد تبدیل افزایش یافته و در  $n = 0$  بیشترین درصد تبدیل برای راکتور موجود است. در واقع، درصد تبدیل به دست‌آمده برای حالت  $n = 0$  بسیار به درصد تبدیل در حالت قالبی نزدیک است و می‌توان نتیجه گرفت که در این حالت توزیع سرعت به صورت قالبی است.

از طرفی توزیع سرعت برای سیالات غیرنیوتنی در حالت جریان آرام در لوله‌ها با مقادیر مختلف n به وسیله

در این صورت در انتهای راکتور برای هر خط جریان، یک غلظت مشخص به دست می‌آید. بنابراین در حالت کلی در انتهای راکتور برای به دست آوردن غلظت خروجی مونومر باید یک غلظت متوسط در نظر گرفت [۱۹].

$$\bar{c}_m(z) = \frac{1}{\bar{u}A} \int_0^R c_m(r, z) u_z(r) 2\pi r dr \quad (11)$$

با جایگذاری رابطه ۶ در ۱۱، رابطه زیر بدست می‌آید:

$$\bar{c}_m(z) = \frac{1}{\bar{u}A} \int_0^R c_{m0} \exp\left\{-\frac{1.224 \times 10^{-4}}{u_z(r)} L\right\} u_z(r) 2\pi r dr \quad (12)$$

با جایگذاری رابطه توزیع سرعت در رابطه ۱۲ و همچنین با جایگذاری سطح مقطع به صورت  $A = \pi R^2$  در نظر گرفتن  $\bar{r} = \frac{r}{R}$  و  $\bar{t} = \frac{L}{\bar{u}}$  و نهایتاً جایگذاری مقادیر غلظت ورودی مونومر و زمان اقامت، غلظت در انتهای راکتور به صورت زیر به دست می‌آید:

$$\bar{c}_m(L) = 13 \left( \frac{3n+1}{n+1} \right) \int_0^1 \left[ 1 - (\bar{r})^{\frac{n+1}{n}} \right] \times \exp\left\{ -\frac{1.3219}{\left( \frac{3n+1}{n+1} \right) \left[ 1 - (\bar{r})^{\frac{n+1}{n}} \right]} \right\} \bar{r} d\bar{r} \quad (13)$$

در نهایت به کمک روش‌های انتگرال‌گیری عددی (مثلاً سیمسون)، می‌توان انتگرال موجود را حل کرد و غلظت مونومر را در انتهای راکتور به دست آورد که برای این کار از نرم‌افزارهای ریاضی استفاده می‌شود.

با در نظر گرفتن چندین مقدار مختلف برای پارامتر n (از جمله:  $\infty, 3, 1, 0.5, 0.25, 0$ ), به تأثیر این پارامتر بر غلظت خروجی مونومر و درصد تبدیل و همچنین الگوی حرکت پرداخته می‌شود.

حالت اول:  $n=0$

$$\bar{c}_m(L) = 13 \int_0^1 \left[ 1 - (\bar{r})^\infty \right] \exp\left\{ -\frac{1.3219}{\left[ 1 - (\bar{r})^\infty \right]} \right\} \bar{r} d\bar{r}$$

$$\bar{c}_m(L) = 13(0.1330) = 1.729 \text{ kmol / lit}$$

با برگرداندن تغییر متغیرهای موجود، می‌توان موازنه جرم را به صورت زیر نوشت:

$$D \left( \frac{1}{r} \frac{\partial c_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial r^2} \right) - u_z(r) \frac{\partial c_m}{\partial z} = -r_m \quad (16)$$

با جایگذاری رابطه توزیع سرعت، رابطه نرخ سرعت واکنش و مقدار  $D$  و همچنین با انجام ساده‌سازی، رابطه فوق به صورت رابطه زیر به دست می‌آید:

$$10^{-5} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial c_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial r^2} \right) - 5 \left( \frac{3n+1}{n+1} \right) \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{\frac{n+1}{n}} \right] \frac{\partial c_m}{\partial z} = (1.224) c_m \quad (17)$$

### ۳-۶- حل معادله موازنه جرم و تعیین توزیع غلظت

با جایگذاری مقدار  $n$  تخمین زده شده، در رابطه ۱۷ و ساده‌سازی، معادله زیر به دست می‌آید:

$$\left( \frac{1}{r} \frac{\partial c_m}{\partial r} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial r^2} \right) - 9.566 \times 10^5 \times \left[ 1 - \left( \frac{r}{R} \right)^{2.19} \right] \frac{\partial c_m}{\partial z} = (1.224 \times 10^5) c_m \quad (18)$$

شرایط مرزی مورد استفاده برای حل این معادله دیفرانسیل عبارت‌اند از:

$$\text{B.C.1) @ } r = 0: \frac{\partial c_m}{\partial r} = 0 \quad (19)$$

$$\text{B.C.2) @ } r = R = 0.016: c_m = c_{m_w} = 0 \quad (20)$$

$$\text{B.C.3) @ } z = 0: c_m = c_{m_0} = 6.5 \text{ kmole / lit} \quad (21)$$

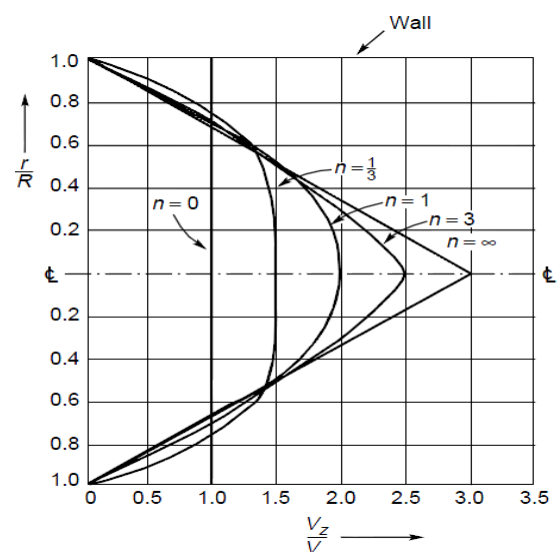
با استفاده از تقریب مشتق و استفاده از روش ضمنی<sup>۱</sup> و با در نظر گرفتن متغیر  $i$  برای شعاع و متغیر  $j$  برای محور به گسسته‌سازی<sup>۲</sup> معادله پرداخته می‌شود:

$$\frac{1}{i \Delta r} \frac{c_{i+1,j+1} - c_{i-1,j+1}}{2 \Delta r} + \frac{c_{i+1,j+1} - 2c_{i,j+1} + c_{i-1,j+1}}{(\Delta r)^2} - 9.566 \times 10^5 \left[ 1 - \left( \frac{i \Delta r}{R} \right)^{2.19} \right] \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{\Delta z} = (1.224 \times 10^5) c_{i,j} \quad (22)$$

<sup>1</sup> Implicit method

<sup>2</sup> Discrete

شکل ۸ نشان داده می‌شود [۲۰]. که این شکل صحت و تأییدی بر نتایج به دست آمده است.



شکل ۸- توزیع سرعت سیالات در حالت جریان آرام در لوله [۲۰]

### ۳-۵-۲- نفوذ شعاعی غیر قابل صرف نظر کردن

به طور کلی از آنجایی که در راکتور مورد نظر،

$$\frac{D \bar{r}}{R^2} = \frac{10^{-9} (10800)}{(0.016)^2} = 0.0421 > 3 \times 10^{-3}$$

است، پس

نمی‌توان از نفوذ شعاعی چشم‌پوشی کرد. در این حالت با بی‌بعد کردن معادله در جهت شعاع و طول لوله به کمک تغییر متغیرهای  $\bar{r} = \frac{r}{R}$  و  $\bar{z} = \frac{z}{L}$ ، می‌توان به ساده‌سازی و چشم‌پوشی از ترم نفوذ در جهت محور پرداخت. بطوریکه برای این کار رابطه ۱۰ به صورت رابطه زیر نوشته می‌شود:

$$\frac{D}{R^2} \left( \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial c_m}{\partial \bar{r}} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial \bar{r}^2} + \left( \frac{R}{L} \right)^2 \frac{\partial^2 c_m}{\partial \bar{z}^2} \right) - \frac{u_z(r)}{R^2} \frac{\partial c_m}{\partial \bar{z}} = -r_m \quad (14)$$

با توجه به اینکه نسبت  $(R/L)^2$  بسیار کوچک است )

$$\left( \frac{R}{L} \right)^2 = \left( \frac{0.016}{5.4} \right)^2 = 8.7 \times 10^{-6}$$

می‌توان رابطه ۱۴ را

به صورت زیر ساده کرد:

$$\frac{D}{R^2} \left( \frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial c_m}{\partial \bar{r}} + \frac{\partial^2 c_m}{\partial \bar{r}^2} \right) - \frac{u_z(r)}{R^2} \frac{\partial c_m}{\partial \bar{z}} = -r_m \quad (15)$$



در انتها با مقایسه درصد تبدیل به دست آمده در این تحقیق ( $X = 69.66$ ) که از مدل سازی به دست آمد، با درصد تبدیل موجود در مقاله مورد نظر ( $X = 65$ )، می توان نتیجه گرفت که این دو مقدار تقریباً به هم نزدیک هستند و می توان نتیجه گرفت که دقت مدل سازی، مناسب و همچنین بررسی انجام شده قابل قبول است.

#### ۴- نتیجه گیری

در این تحقیق به بررسی تأثیر پارامتر  $n$  مدل توانی بر روی توزیع سرعت در جریان آرام و همچنین تأثیر آن بر روی درصد تبدیل یک راکتور لوله ای که در آن پلیمریزاسیون متیل متاکریلات انجام می شود، پرداخته شد. علاوه بر این به کمک یک رنومتر، به بررسی رئولوژیکی محلول های خروجی از راکتور و ورودی به راکتور پرداخته شد و با انجام برازش منحنی، مقدار پارامتر  $n$  محلول داخل راکتور برابر  $0.8403$  تخمین زده شد. نتایج به دست آمده نشان می دهند که با افزایش پارامتر  $n$ ، الگوی حرکت به الگوی مخلوط شونده نزدیک می شود. همچنین مشاهده می شود که با کاهش پارامتر  $n$ ، درصد تبدیل افزایش یافته و در  $n=0$  بیشترین درصد تبدیل برای راکتور، موجود است. به عبارت دیگر، درصد تبدیل به دست آمده برای حالت  $n=0$  بسیار به درصد تبدیل در حالت قالبی نزدیک است و می توان نتیجه گرفت که در این حالت توزیع سرعت به صورت قالبی است. در انتهای کار با توجه به مقدار پارامتر  $n$  تخمینی، به مدل سازی راکتور پرداخته شد و میزان درجه تبدیل در این مدل سازی برابر  $69/66\%$  به دست آمد و با توجه به نزدیکی این مقدار به مقدار آزمایشگاهی موجود در مقاله آقای فان و همکاران ( $65\%$ )، نتیجه شد که مدل سازی انجام گرفته، مناسب و قابل قبول است.

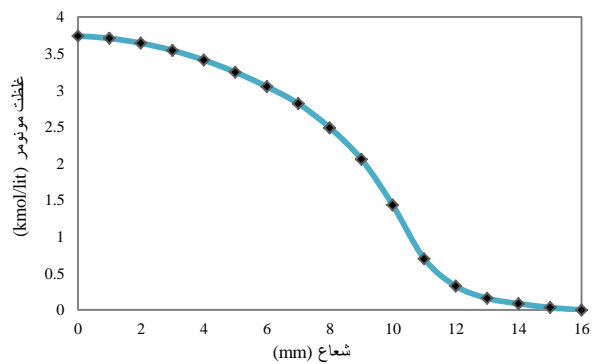
#### تقدیر و تشکر

بدین وسیله از آقایان علی دانشگر و مهدی قنواتی به منظور کمک در انجام این پژوهش قدردانی می شود.

با در نظر گرفتن  $\lambda = \frac{\Delta z}{(\Delta r)^2}$ ، معادله تفاضلی<sup>۱</sup> رابطه فوق به صورت زیر به دست می آید:

$$\lambda \left[ 1 + \frac{1}{2i} \right] c_{i+1, j+1} - \left[ 2\lambda + 9.566 \times 10^5 \left( 1 - \left( \frac{i \Delta r}{R} \right)^{2.19} \right) \right] c_{i, j+1} + \lambda \left[ 1 - \frac{1}{2i} \right] c_{i-1, j+1} = c_{i, j} \left[ -9.566 \times 10^5 \left( 1 - \left( \frac{i \Delta r}{R} \right)^{2.19} \right) + (1.224 \times 10^5) \Delta z \right] \quad (23)$$

مشاهده می شود که معادله دیفرانسیل موجود از موازنه جرم، به یک معادله جبری تبدیل شد. با توجه به تقسیم بندی جهت های شعاعی و محوری، یک دستگاه معادلات جبری به دست می آید که برای حل این دستگاه از روش معکوس ماتریس در نرم افزار Matlab استفاده می شود. در نهایت، شکل ۹ توزیع شعاعی غلظت مونومر را در انتهای راکتور (قسمت خروجی) نشان می دهد.



شکل ۹- توزیع شعاعی غلظت مونومر برای محلول خروجی از راکتور

با توجه به حل معادله موازنه جرم و استفاده از شکل ۹ می توان غلظت متوسط خروجی مونومر را به دست آورد:

$$\bar{c}_m(L) = 1.972 \text{ kmole / lit}$$

بنابراین درصد تبدیل برای این حالت به صورت  $X = 69.66$  به دست می آید.

<sup>1</sup> Difference equation

## مراجع

- [1] Banu, I., (2009). "Modeling and optimization of tubular polymerization reactors". Université Claude Bernard-Lyon I.
- [2] Lynn, S. and J.E. Huff., (1971). "Polymerization in a tubular reactor". *AIChE Journal*. 17(2): p. 475-481.
- [3] Kleinstreuer, C. and S. Agarwal., (1986). "Coupled heat and mass transfer in laminar flow, tubular polymerizers". *International journal of heat and mass transfer*. 29(7): p. 979-986.
- [4] Chen, C. and E. Nauman., (1989). "Verification of a complex, variable viscosity model for a tubular polymerization reactor". *Chemical engineering science*. 44(1): p. 179-188.
- [5] Fan, S., Gretton-Watson, S., Steinke, J., Alpay, E., (2003). "Polymerization of methyl methacrylate in a pilot-scale tubular reactor: modeling and experimental studies". *Chemical engineering science*. 58(12): p. 2479-2490.
- [6] Baillagou, P. and D. Soong., (1985). "Molecular weight distribution of products of free radical nonisothermal polymerization with gel effect. Simulation for polymerization of poly (methyl methacrylate). *Chemical engineering science*. 40(1): p. 87-104.
- [7] Baillagou, P. and D. Soong., (1985). "Major factors contributing to the nonlinear kinetics of free-radical polymerization". *Chemical engineering science*. 40(1): p. 75-86.
- [8] Pinto, J. and W. Ray., (1995). "The dynamic behavior of continuous solution polymerization reactors—VII. Experimental study of a copolymerization reactor". *Chemical engineering science*. 50(4): p. 715-736.
- [9] Soroush, M. and C. Kravaris., (1992). "Nonlinear control of a batch polymerization reactor: an experimental study". *AIChE journal*. 38(9): p. 1429-1448.
- [10] Perry, R.H., D.W. Green, and J.O. Maloney., (1984). "Perry's chemical engineer's handbook, in Perry's chemical engineer's handbook". McGraw-Hill Book.
- [11] Treybal, R.E. and E. Treybal Robert., (1968). "Mass-transfer operations". Vol. 3. McGraw-Hill New York.
- [12] Fogler, H.S., (1999). "Elements of chemical reaction engineering". McGraw-Hill New York.
- [13] Nauman, E.B., (2002). "Chemical reactor design, optimization, and scaleup". Wiley New York etc.
- [14] Scolah, M., R. Dhib, and A. Penlidis., (2006). "Modelling of free radical polymerization of styrene and methyl methacrylate by a tetrafunctional initiator". *Chemical engineering science*. 61(15): p. 4827-4859.
- [15] Garg, R.K., M. Vashishta, and V. Srivastava., (2007). "A Modeling Approach to Reaction of Non-Newtonian Fluids in Tubular Reactor". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 46(10): p. 965-971.
- [16] Levenspiel, O., (1972). "Chemical reaction engineering". Vol. 2. Wiley New York etc.
- [17] Bird, R., W. Stewart, and E. Lightfoot., (1960). "Transport Phenomena". Wiley New York etc.
- [18] Merrill, L.S. and C.E. Hamrin., (1970). "Conversion and temperature profiles for complex reactions in laminar and plug flow". *AIChE Journal*. 16(2): p. 194-198.
- [19] Chhabra, R., (1999). "Laminar boundary layer heat transfer to power law fluids: an approximate analytical solution". *Journal of chemical engineering of Japan*. 32(6): p. 812-816.
- [20] Chhabra, R.P. and J.F. Richardson., (1999). "Non-Newtonian Flow: Fundamentals and Engineering Applications". Butterworth-Heinemann.

## علائم و اختصارات

نرخ سرعت واکنش، $\text{kmol/m}^3 \cdot \text{s}$	$r_m$	سطح مقطع، $\text{m}^2$	$A$
ثابت جهانی گازها، بی بعد	$R$	غلظت مونومر، $\text{kmol/lit}$	$c_m$
ضریب رگرسیون، بی بعد	$R^2$	غلظت ورودی مونومر، $\text{kmol/lit}$	$c_{m_0}$
دما، $^{\circ}\text{C}$	$T$	غلظت متوسط مونومر، $\text{kmol/lit}$	$\bar{c}_m$
زمان متوسط اقامت، s	$\bar{t}$	غلظت مونومر در دیواره راکتور، $\text{kmol/lit}$	$c_{m_w}$
تنش برشی، pa	$\tau$	ضریب نفوذ مولکولی، $\text{m}^2/\text{s}$	$D$
زمان اقامت یا پر شدن راکتور لوله‌ای، s	$\tau_p$	شمارنده برای جهت شعاع لوله، بی بعد	$i$
زمان اقامت یا پر شدن راکتور مخلوط‌شونده، s	$\tau_m$	شمارنده برای جهت محور لوله، بی بعد	$j$
سرعت محوری، $\text{m/s}$	$u_z$	ضریب پایداری سیال، متغیر و وابسته	$K$
بیشینه سرعت محوری، $\text{m/s}$	$u_{\max}$	ثابت سینتیک برای قسمت انتشار رادیکال آزاد، $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$	$k_p$
سرعت متوسط، $\text{m/s}$	$\bar{u}$	ثابت سینتیک آغازی برای قسمت انتشار رادیکال آزاد، $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$	$k_{p0}$
درصد تبدیل، بی بعد	$X$	ثابت سینتیک برای قسمت انتقال به مونومر، $\text{m}^3/\text{kmol} \cdot \text{s}$	$k_{fm}$
پارامتر محوری راکتور، بی بعد	$z$	پارامتری در معادله شدت اثر جل، $1/\text{s}$	$k_{\theta p}$
پارامتر بی بعد محوری، بی بعد	$\bar{z}$	طول راکتور، m	$L$
پارامتر تغییر حجم، بی بعد	$\varepsilon$	ضریب شاخص جریان، بی بعد	$n$
پارامتر معادله تفاضلی، بی بعد	$\lambda$	فشار، atm	$P$
نرخ برش، $1/\text{s}$	$\dot{\gamma}$	نرخ جریان ورودی خوراک، $\text{m}^3/\text{s}$	$Q$
عدد نپر، بی بعد	$\pi$	پارامتر شعاعی راکتور، بی بعد	$r$
فاصله دو گره مجاور در جهت شعاعی، بی بعد	$\Delta r$	شعاع راکتور، m	$R$
فاصله دو گره مجاور در جهت محوری، بی بعد	$\Delta z$	پارامتر بی بعد شعاعی، بی بعد	$\bar{r}$